

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-063387

(43)Date of publication of application : 08.03.1994

(51)Int.Cl.

B01J 13/04
C08L101/00
G03G 9/08
G03G 9/087

(21)Application number : 05-045775

(71)Applicant :

RICOH CO LTD

(22)Date of filing : 10.02.1993

(72)Inventor :

YAMASHITA YUJI

KOBAN AKIHIRO

WATANABE YOICHIRO

KATO KOICHI

KAWASE HIROMITSU

(30)Priority

Priority number : 04 61338 Priority date : 15.02.1992 Priority country : JP

(54) PRODUCTION OF BLENDED PARTICLES

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide the production method of the blended particles which is excellent in not only the releasing property and cleaning property of residual toner but also the property as the toner when used as a toner for electrophotography.

CONSTITUTION: The base body (A) having polar group on the surface which is dispersed in hydrophilic org. liq. or water or mixed liq. of these and the emulsion of wax (B) which is dispersed in hydrophilic org. liq. or water or mixed liq. of these using a nonionic surfactant as a emulsifying agent are mixed in the presence of the surfactant having reversed polarity with the surface of the base body (A). Then, particulate of wax are allowed to be stuck and fixed on the surface of the base body by heating the dispersed liq. after mixing, if necessary, subjected to solid-liquid separation and washing, and dried.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

08.02.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3368387

[Date of registration]

15.11.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J.P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-63387

(43)公開日 平成6年(1994)3月8日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 J 13/04				
C 0 8 L 101/00	L T B	7242-4 J		
G 0 3 G 9/08		6345-4 G	B 0 1 J 13/ 02 G 0 3 G 9/ 08	A 3 7 2
審査請求 未請求 請求項の数 5 (全 19 頁) 最終頁に続く				

(21)出願番号	特願平5-45775	(71)出願人	000006747 株式会社リコー 東京都大田区中馬込1丁目3番6号
(22)出願日	平成5年(1993)2月10日	(72)発明者	山下 裕士 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式 会社リコー内
(31)優先権主張番号	特願平4-61338	(72)発明者	小番 昭宏 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式 会社リコー内
(32)優先日	平4(1992)2月15日	(72)発明者	渡辺 陽一郎 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式 会社リコー内
(33)優先権主張国	日本 (J P)	(74)代理人	弁理士 池浦 敏明 (外1名) 最終頁に続く

(54)【発明の名称】 複合粒子の製造方法

(57)【要約】

【目的】 樹脂母体粒子の表面に、離型剤微粒子を均一、強固に付着せしめた複合粒子の製造方法を提供する。該複合粒子を電子写真用トナーとして用いた場合、離型性、及び残存トナーのクリーニング性に優れ、しかもトナーとしての特性にも優れている。

【構成】 親水性有機液体又は水、若しくはこれらの混合液体中に分散された表面に極性基を有する母体粒子 (A) と、親水性有機液体又は水、若しくはこれらの混合液体中で非イオン性界面活性剤を乳化剤として分散されたワックスのエマルジョン (B) を、母体粒子 (A) 表面の極性基と逆極性の界面活性剤 (C) の存在下で混合し、ワックスの微粒子を母体粒子表面に付着させ、混合後の分散液を加熱し、ワックス微粒子と母体粒子表面に固定化した後に、必要であれば固液分離と洗浄を行ない、乾燥することを特徴とする複合粒子の製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 親水性有機液体又は水、若しくはこれらの混合液体中に分散された表面に極性を有する母体粒子(A)と、親水性有機液体又は水、若しくはこれらの混合液体中で非イオン性界面活性剤を乳化剤として分散されたワックスのエマルジョン(B)を、母体粒子

(A)表面の極性基と逆極性の界面活性剤(C)の存在下で混合し、ワックスの微粒子を母体粒子表面に付着させ、混合後の分散液を加熱し、ワックス微粒子を母体粒子表面に固定化した後に、必要であれば固液分離と洗浄を行ない、乾燥することを特徴とする複合粒子の製造方法。

【請求項2】 請求項1記載の複合粒子の製造方法において、前記混合工程の前又は後に母体粒子(A)内部まで均一に着色する工程を設けたことを特徴とする着色された複合粒子の製造方法。

【請求項3】 前記母体粒子表面の極性基と逆極性の界面活性剤(C)が、フルオロアルキル基を有するものであることを特徴とする請求項1又は2記載の複合粒子の製造方法。

【請求項4】 母体粒子(A)の体積平均粒子径が1~20 μ m、ワックスエマルジョン(B)の体積平均径が0.01~0.5 μ mであることを特徴とする請求項1又は2記載の複合粒子の製造方法。

【請求項5】 前記ワックスエマルジョン(B)を、母体粒子(A)に対して固型分で0.1~10重量%使用し、また、前記界面活性剤(C)を、母体粒子(A)に対して0.01~2重量%用いることを特徴とする請求項1又は2記載の複合粒子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、エレクトロニクス用のスペーサ、分離コラム用充填剤、成型材料、塗装材料、イム/アッセイ用のシクロスフェアなどに用いる複合粒子、また、電子写真、静電記録、静電印刷などにおける静電荷像を現像するための電子写真用トナーなどに用いる複合粒子の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】一般に電子写真法又は静電記録法等においては、光導電性感光体又は誘電体等よりなる潜像担持体上に形成された静電潜像を現像するために、現像スリーブ等トナー供給ローラ上でブレード等によって薄層化され、かつ適当に微粉末化された帯電トナーを用いて現像し、必要に応じて紙等の被覆写材にトナー画像を転写した後、加熱圧力、溶剤蒸気等によって定着して複写物を得られる。

【0003】また、潜像担持体上から被用写材上に転写されたトナー像を定着する方法としては、加熱ローラによる圧着加熱方式が一般に用いられている。この方法は、トナー像の一部が定着ローラ表面に付着し、そのロ

ーラ表面のトナーが被定着材に再び付着するために複写画像を汚染する、所謂オフセット現象を発生することがある。このためローラへのトナーの移行を防止するためにトナー中に離型剤を含有させる方法が特公昭52-3304号公報で知られている。このトナーを作る方法は樹脂と離型剤及びその他の添加剤とを樹脂を熔融する温度まで加熱し、混練し、その後冷却して粉碎するというものである。

【0004】この場合、結着樹脂と離型材料との相溶性が悪く、十分な混練を必要とする。不十分であると相分離による海島構造が発生し、さらに離型材料が形成する島状部分の大きさが非常に大きくなり、光導電性感光体フィルミング、現像スリーブフィルミング又はキャリアへの付着などを引き起こし、好ましくない。このような現象を生起させないために必要な混練、または、離型材料が無い場合のトナーに比べて5倍以上の混練時間が必要とするという欠点がある。

【0005】また、離型剤を用いて造粒合成した重合体粒子をトナーとして用いようとする試みも多くみられるが、合成中に離型剤が分離して、重合体粒子中に含まなかったり、粒子内部に偏在して所望の離型性が得られないという欠点がある。さらにこの様な造粒合成した粒子の形態は多くの場合球状であり、感光体に付着した転写工程後に残ったこの様な形状のトナーはクリーニング部材により除去が非常に難かしくものであった。

【0006】この様な問題点を解決するために、特開昭63-300245号公報には離型剤を着色母体粒子表面にのみ付着させたトナーが提案されている。これは界面活性剤を用いて乳化分散させたエマルジョン化した離型剤と着色母体粒子とを混合して母体粒子表面に離型剤微粒子を付着しようとした試みであるが、通常エマルジョン化した離型剤は多量の界面活性剤により乳化安定分散されており、単に母体粒子と混合したのみでは、液中での離型剤と母体粒子との荷電が異なる等の適当な条件下にない限り均一に母体粒子表面への付着は生じ得ず、たとえ、一部付着した粒子が得られたとしても母体粒子との相互作用は弱く、すぐに離脱したり、付着の不均一性により所望の離型性は得られないのが実情であった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、樹脂母体粒子の表面に確実にかつ均一に離型剤微粒子を付着させ、かつ強固に付着せしめることを特徴とする複合粒子の製造方法を提供する。特に、この複合粒子を電子写真用トナーとして用いたとき、感光体現像スリーブ表面への付着がなく、また感光体に残存するトナーを容易にクリーニング除去可能な複合粒子の製造方法を提供する。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、親水性有機液体又は水、若しくはこれらの混合液体中に分散さ

れた表面に極性基を有する母体粒子(A)と、親水性有機液体又は水、若しくはこれらの混合液体との混合液中で非イオン性界面活性剤を乳化剤として分散されたワックスのエマルジョン(B)を、母体粒子(A)表面の極性基と逆極性の界面活性剤(C)の存在下で混合し、ワックスの微粒子を母体粒子表面に付着させ、混合後の分散液を加熱し、ワックス微粒子を母体粒子表面に固定化した後に、必要であれば固液分離と洗浄を行ない、乾燥することを特徴とする複合粒子の製造方法が提供され、また、前記複合粒子の製造方法において、前記混合工程の前又は後に母体粒子(A)内部まで均一に着色する工程を設けたことを特徴とする着色された複合粒子の製造方法が提供され、特に、前記母体粒子表面の極性基と逆極性の界面活性剤(C)がフルオロアルキル基を有するものであること、或いは、母体粒子(A)の体積平均粒子径が $1\sim 20\mu\text{m}$ 、ワックスエマルジョン(B)の体積平均径が $0.01\sim 0.5\mu\text{m}$ であることを或いは、前記ワックスエマルジョン(B)を母体粒子(A)に対し固型分で $0.1\sim 10$ 重量%を使用し、また前記界面活性剤(C)を、母体粒子(A)に対し $0.01\sim 2$ 重量%用いることをそれぞれ特徴とする前記複合粒子の製造方法が提供される。

【0009】以下、本発明を更に詳細に説明する。本発明で使用する表面に極性基を有する母体粒子(A)とは、カルボキシル基、スルホン基、ホスホン基、アミノ基、アミド基、4級化されたアミノ基などの極性基を有する低分子又は高分子化合物が粒子表面に物理的、化学的に吸着しているか、又は母体粒子自体が極性基を有する化合物で構成されていれば、特に制限は受けないが、親水性有機液体又は水、若しくはこれらの混合液体(以下、分散溶媒と略記する)中に母体粒子(A)を分散した際に、前記した極性基を有する化合物が脱離しないことが望ましい。粒子表面の極性基の存在状態の検出には固液不均一系での酸、塩基吸着指示薬を用い定量する方法や、顕微FT・IR、XPS(X線光電子分光法)による表面分析等を行なうことにより確認できる。また母体粒子(A)の体積平均粒子径はワックスエマルジョン(B)との粒子径の10倍以上の粒径が好ましく、 $1\sim 20\mu\text{m}$ の場合均一な複合粒子が製造できる。

【0010】本発明の複合粒子を電子写真用トナーとして用いる場合には、母体粒子(A)として紙への定着性を持たせる為に熱可塑性の樹脂粒子が好ましい。樹脂粒子を構成するか、あるいは表面に存在させる高分子化合物としては、以下の単量体から得られる重合体が例示される。極性の単量体であるアニオン性ビニル単量体の好ましい例としては、不飽和カルボン酸モノマー、不飽和スルホン酸モノマー、不飽和リン酸モノマーなどが挙げられる。具体例を挙げると不飽和カルボン酸モノマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、イタコン酸モノブチルエステル、

マレイン酸モノメチルエステル、マレイン酸モノブチルエステル、マレイン酸モノオクチルエステルなどのハーフエステル、フマル酸、シトラコン酸、ケイ皮酸、ブテントリカルボン酸、3-ブテン酸、4-ペンテン酸、テトラヒドロテレフタル酸、または無水マレイン酸、無水イタコン酸などの不飽和二塩基酸の無水物などが挙げられる。

【0011】不飽和スルホン酸モノマーとしては、ステレンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、3-スルホプロピル(メタ)アクリル酸エステル、ビス(3-スルホプロピル)-イタコン酸エステル、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリル酸の硫酸モノエステル、アリルスルホコハク酸、アリルスルホコハク酸オクチル、ビニルスルホン酸、2-スルホエチル(メタ)アクリレート、及びその塩などが挙げられる。

【0012】不飽和リン酸モノマーとしては、ビニルホスホン酸、ビニルホスフェート、アシッドホスホキシエチル(メタ)アクリレート、3-クロロ-2-アシッドホスホキシプロピル(メタ)アクリレート、アシッドホスホキシプロピル(メタ)アクリレート、ビス(メタアクリロキシエチル)ホスフェート、ジフェニル-2-アクリロイルオキシエチルホスフェート、ジフェニル-2-アクリロイルオキシエチルホスフェート、ジブチル-2-メタクリロイルオキシエチルホスフェート、ジブチル-2-アクリロイルオキシエチルホスフェート、ジオクチル-2-(メタ)アクリロイルオキシエチルホスフェート、モノ(2-メタクリロイルオキシエチル)アシッドホスフェートなどが挙げられる。

【0013】カチオン性ビニル単量体の好ましい例としては、アミノ基を有する脂肪族アルコールの(メタ)アクリル酸エステル、(メタ)アクリル酸アミド、あるいはN原子上でアルカリ基によりモノーまたはジ置換されたこれら(メタ)アクリル酸エステルまたは(メタ)アクリル酸アミド、Nを環員とする複素環基で置換されたビニル化合物、N、N-ジアリールアルキルアミンあるいはモノーまたはジアルキルアミノ基を有するステレン類、モノーまたはジアルキルアミノ基を有するビニルエーテル類、あるいはこれらを4級化したものなどが挙げられる。

【0014】アミノ基またはアルキル基を有する脂肪族アルコールの(メタ)アクリル酸エステルの例としては、N、N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N、N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、3-ジメチルアミノフェニル(メタ)アクリレート、N、N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、N、N-ジエチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、N-メチルアミノエチルメタアクリレートなどが挙げられる。

【0015】(メタ)アクリル酸アミド、あるいはN原子上でモノーまたはジアルキル置換された(メタ)アクリル酸アミドとしては、アクリルアミド、N-ブチルアクリルアミド、N, N-ジブチルアクリルアミド、ピペリジンアクリルアミド、N-N', N'-ジメチルアミドエチル)アクリルアミド、N-(N', N'-ジメチルアミノエチル)メチクリルアミド、メタクリルアミド、N-ブチルメタクリルアミド、N, N-ジメチルアクリルアミド、N-オクタデシルアクリルアミド、N-(N', N'-ジエチルアミノエチル)アクリルアミド、N-(N', N'-ジエチルアミノエチル)メタクリルアミド、N-(N', N'-ジメチルアミノプロピル)アクリルアミド、N-(N', N'-ジメチルアミノプロピル)メタクリルアミド、N-(N', N'-ジエチルアミノプロピル)アクリルアミド、N-(N', N'-ジエチルアミノプロピル)メタクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、N-メチルアミノ-N-ヒドロキシメチルアクリルアミド、N-メチルアミノエチルアクリルアミド、メタクリルアミドなどが挙げられる。

【0016】Nを環員として有する複素環基で置換されたビニル化合物の例としては、ビニルピリジン、ビニルピロリドン、2-メチル-5-ビニルピリジン、2-エチル-5-ビニルピリジンなどが挙げられる。N, N-ジアリルアルキルアミンの例としては、N, N-ジアリルメチルアミン、N, N-ジアリルエチルアミンなどが挙げられる。

【0017】アルキルウミノ基を有するスチレン類としては、N, N-ジメチルアミノメチルスチレン、N, N-ジメチルアミノエチルスチレン、N, N-ジエチルアミノエチルスチレンなどが挙げられる。アルキルアミノ基を有するビニルエーテル類としては、2-ジメチルアミノエチルビニルエーテル、2-ジエチルアミノエチルビニルエーテルなどが挙げられる。

【0018】また、これらを、炭素数4以下のアルキル基の硫酸ジアルキルや、メタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸などのアルキル基の炭素数18以下のアルキルまたはアリールスルホン酸のアルキルエステルや、塩化ベンジル、臭化ベンジルなどのハロゲン化ベンジル、そして炭素数18以下のアルキル基がハロゲン化アルキルなどの公知の4級化剤で4級化したものなどが挙げられる。

【0019】さらに、母体粒子(A)としては、粒子表面に極性基を有する粒度分布の狭い粒子が、ワックスエマルジョン(B)との均一複合化の上で好ましく、具体的には特開昭61-19602公報に開示された方法で、特に先に例示した極性の単量体から得られる重合体を分散安定剤として用い、極性の重合体が物理的に吸着又はグラフト化等の化学結合により表面に存在している粒子や、先に例示した単量体を構成成分として共重合した粒子を用いれば良い。

【0020】母体粒子(A)及びワックスエマルジョン(B)を分散する際に用いる親水性有機液体としては、例えばメチルアルコール、エチルアルコール、変性エチルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、tert-アミルアルコール、3-ペンタノール、オクチルアルコール、ベンジルアルコール、シクロヘキサノール、フルアリルアルコール、テトラヒドロフルフリルアルコール、エチレングリコール、グリセリン、ジエチレングリコール等のアルコール類、メチルセロソルブ、セロソルブ、イソプロピルセロソルブ、ブチルセロソルブ、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル等のエーテルアルコール類が用いられる。

【0021】これら有機液体は、一種もしくは二種以上の混合物を用いることができる。なお、アルコール類、及びエーテルアルコール類以外の有機液体を前記アルコール類及びエーテルアルコール類と併用することにより、有機液体の母体粒子(A)に対して溶解性を持たせない条件下で種々SP値を変化させ、膨潤性を変え生成される複合粒子の均一付着性及び母体粒子(A)とワックス微粒子の接着性を調節することが可能である。これら併用する有機液体としては、ヘキサン、オクタン、石油エーテル、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン等の炭化水素類、四塩化炭素、トリクロルエチレン、テトラブromエタン等のハロゲン化炭化水素類、エチルエーテル、ジメチルグリコール、トリオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル類、メチラール、ジエチルアセタール等のアセタール類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサン等のケトン類、ギ酸ブチル、酢酸ブチル、プロピオン酸エチル、セロソルブアセテート等のエステル類、ギ酸、酢酸、プロピオン酸等の酸類、ニトロプロペン、ニトロベンゼン、ジメチルアミン、モノエタノールアミン、ピリジン、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド等の硫黄、窒素含有有機化合物類等が挙げられる。

【0022】粒子表面に極性基を有する粒度分布の狭い母体粒子(A)は、例えば次の様に製造することができる。ここで狭い粒度分布とはコールターマルチサイザー(コールターエレクトロニクス社製)において、100 μ mのアパーチャーチューブを用いたとき、アパーチャーカレント等の設定はオートマチックで測定した際の(3万個以上のカウント値)積体平均粒子径(dv)と個数平均粒子径(dn)の比が $1.00 \leq (dv/dn) \leq 1.20$ の範囲の粒度分布を意味する。電子写真用トナーとして用いる場合には、ガラス転移点が40~90℃、重量平均分子量が0.5~100万で、100万より大きい高分子量成分または架橋成分が重量で5~

50%含まれていることが熱ローラーによる定着性と耐オフセット性を確保する意味で好ましい。

【0023】母体粒子(A)は先に例示した親水性有機液体又は水、若しくはこれらの混合液体(分散溶媒)に該親水性有機液体に溶解する先に例示した極性の単量体から得られる高分子化合物(分散剤)を加え、これに該親水性有機液体には溶解するが生成する重合体は該分散溶媒にて膨潤されるかほとんど溶解しない一種または二種以上のビニル単量体を加えて重合することにより製造される。予め目的の粒子径よりは小さいが、粒度分布の狭い重合体の種粒子を利用して上述の系にて成長させる反応も含まれる。成長反応に利用する単量体は種粒子を製造したのと同じ単量体でもまた別の単量体でも良いが、重合体は分散溶媒に溶解してはならない。

【0024】一旦、親水性有機液体又は水、若しくはこれらの混合液体(分散溶媒)に溶解できなくなった重合体は析出し該となる粒子を形成し、成長することにより分布の狭い粒子が形成される。反応の開始方法には分散安定剤を溶解し、ビニル単量体を加え系内の酸素を不活性気体により置換して重合を開始するとき、予め開始剤を添加しておいて系内の温度を上昇させ反応を始める場合と、反応温度まで昇温してから開始剤を添加し重合反応を始める二つの場合が考えられるが、前者は系内の酸素を置換している間に開始剤の存在下で極く僅か重合が始まっており、後者は系内の昇温から開始剤の投入に至るまでビニル単量体が熱重合を起こす可能性がある。この極く僅かの初期の重合反応による分子量が低い重合体が粒子化せずに溶液として存在しても初期の核生成に重大な影響を及ぼし、粒子径分布を広げたり微粒子の発生の原因となる。

【0025】従って予め開始剤及びビニル単量体を添加しておき、反応温度を上昇させて重合をスタートさせる方法においてはその間系内を冷却し、反応を極力抑制することが肝要である。開始剤の添加によって重合を始める方法においても昇温前はできるだけ冷却を行っていた方がよい。

【0026】更に重合開始時点での系内の酸素はできる限り不活性ガスにより置換しておくことが望ましい。好ましくは1.0体積%以下、より好ましくは0.1体積%以下がよい。置換が不充分であると微量の低分子量反応物がより微粒子として生成しやすく、粒度分布が広がる原因となる。前者では昇温を始めるとき、後者では開始剤を添加、投入するときが重合の開始時となる。前記した初期に生成する該粒子は用いる分散溶媒及び未反応の重合性単量体により膨潤させており、重合初期に一済に発生する微粒子は安定性が悪い場合が多い。凝集または合一化が起こると粒度分布は広がり所望の粒子が得られない。従って予め核体となる粒子を添加しておき、系内の粒子数を制限しておくことも勿論考えられるが、核体となる粒子と生成する重合体の相溶性、極性、反応性

等が不足すると忽ち新たに粒子が発生することが多い。

【0027】重合開始時のビニル単量体の濃度を制限することにより初期に生成する核体粒子を安定に合成することができ、また、ビニル単量体の濃度により核体粒子が調節できる。重合開始時のビニル単量体の濃度を好ましくは分散溶媒に対し、10重量%以下で、より好ましくは5重量%以下の濃度で行うと安定な核が形成され易い。一旦形成された核を成長させるために、また重合体粒子濃度を上げて製造するために引続き10~100重量%、好ましくは20~50重量%の単量体を分散溶媒に対して追加して成長させることができる。系へのビニル単量体の追加は一括もしくは分割して添加することが可能であるが、分割して、しかも分散溶媒である程度希釈して添加するのが系の安定性の上で好ましい。

【0028】また、重合開始時の重合速度を一定の範囲に制限することにより初期に生成する核体粒子を安定に合成することもできる。一旦、形成された安定な核は引続いて行なわれる成長反応によりその粒子径分布を保ったまま肥大化させることができる。また初期の重合速度を調節することにより核体粒子即ち平均粒子径が制御できる。重合速度を制限する方法には種々の方法が考えられるが先に記した初期のビニル単量体の濃度を制限する方法、初期に用いる開始剤濃度を制限する方法、初期に所望の分券速度を得るための開始剤を選択する方法、また必要な分解速度を得る重合温度で重合する方法などが挙げられ、これらを併用して用いることも可能である。

【0029】初期に用いる開始剤の濃度を制限する場合、重合開始時のビニル単量体に対する開始剤の濃度は好ましくは0.1重量%以下であり、より粒子を安定化させ再現性よく合成するためには0.05重量%以下であることが好ましい。一旦、形成された核の成長速度を速めるために、また高重合率域まで反応を進め、所望の分子量の重合体を得るために核形成後、系に存在する未反応のビニル単量体に対して0.1重量%以上の開始剤を添加し、重合反応を進めることが必要である。勿論追加する開始剤は核体形成時に用いたものと同一であっても、また、異なっても、また二種以上混合して用いてもよい。分解速度の違う二種以上の重合開始剤を用いれば、分子量分布の広い重合体を形成することができる。また、重合反応の進行度合にあわせて分割添加してもよい。添加する開始剤は常温で粉末であれば用いた分散溶媒に溶解して加えることがより望ましい。

【0030】初期すなわち重合開始時または一定の範囲以下の転化率で所望の分解速度を得るために使用される開始剤は、比較的分解温度の高いうちで10%以下の転化率の間は用いる系における半減期が10時間の温度が80℃以上の開始剤を用いることが望ましく、重合速度が比較的遅い系で安定に核粒子を合成し、後の反応に移行することにより再現性よく粒子を合成することができる。一旦、形成された核の成長速度を速め、高重合率域

まで反応を進め、かつ所望の分子量の重合体を得るために、該形成後引き続いて、比較的分解温度が低いもののうちで半減期10時間の温度が80℃以下の開始剤を用いて重合反応を迅速に進行させることが望ましい。

【0031】勿論追加する開始剤は半減期10時間の温度が80℃以下であれば二種以上混合してもよく、分解速度の違う二種以上の重合開始剤を用いれば分子量分布の広い、かつ、粒子径分布は狭い重合粒子を形成することができる。また、重合反応の進行度合に適するように分割添加してもよい。添加する開始剤は常温で粉末であれば用いた分散溶媒にて、溶解して加えることが望ましい。また、必要な分解速度を得る重合温度で重合を開始する場合には重合反応系において用いた開始剤の100時間以上の半減期を与える温度で重合を行い、重合速度が比較的遅い系で安定に核粒子を合成し、後の反応に移行することが望ましい。重合反応を迅速に進行させるために転化率がある程度上昇した時点もしくは逐次的に1～100時間の半減期を与える温度にて重合反応を押し進めることができる。

【0032】架橋成分の導入は重合開始より単量体の転化率が低いときは該単量体に対する架橋剤の量を5重量%以下で行うことが望ましく、それ以上の架橋剤を用いると系の凝集が生じやすい。但し、さらに架橋成分が必要な場合は、ビニル単量体の転化率が高くなった時点で、系に残存する単量体の10重量%以下の量を過加することが可能である。勿論前述のあらかじめ目的の粒子径よりも小さいが粒度分布の狭い重合体を利用して成長させる反応の場合にも追加する単量体の10重量%以下の架橋剤が使用可能である。

【0033】架橋成分の定量はフィルター上の粒子を重合体成分を溶解する溶媒にて、加熱還流して抽出する方法や、濾過助剤を用いて粒子を前記溶媒中で溶解、濾別または遠心沈降分離する等の操作を用いて行うことができる。

【0034】また、親水性有機液体として重合初期即ち核粒子生成時に比較的極性の高い、ビニル単量体とのSP値の離れている溶媒又は混合溶液を用いれば析出核粒子は小粒子となり、後に他の溶媒を加えることによって粒子同士の合一を促進し、粒子及び粒子径分布を調節することができる。

【0035】また、重合開始時と重合途中、重合末期とそれぞれ混合溶媒の種類及び組成を変化させ生成する重合体粒子の平均粒子径、粒子径分布、乾燥条件等を調節することができる。

【0036】先に例示した極性単量体からなる高分子化合物分散剤は、使用する分散溶媒、目的とする重合体粒子の種および種粒子から製造される成長粒子により適宜選択され得るが、特に重合体粒子同士の合一を主に立体的に防ぐ意味で重合体粒子表面への親和性、吸着性が高く、しかも分散溶媒への親和性、溶解性の高いものが選

ばれる。また、立体的に粒子同士の反発を高めるために、分子鎖がある程度の長さのもの、好ましくは、分子量が1万以上のものが選ばれる。しかしあまり分子量が高いと液粘度の上昇が著しく、操作性、攪拌性が悪なり、生成重合体の粒子表面への析出確率のばらつきを与えるため注意を要する。

【0037】また、これら高分子化合物分散剤と併用して、コバルト、鉄、ニッケル、アルミニウム、銅、スズ、鉛、マグネシウム等の金属またはその合金（特に1μm以下が好ましい）、また酸化鉄、酸化銅、酸化ニッケル、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化珪素等の酸化物の無機化合物微粉体、を併用しても、生成重合体粒子の安定性および粒径分布の改良を更に高めることができる。一般に極性の高分子安定剤の使用量は目的とする重合体粒子形成用の重合性単量体の種類によって異なるが、分散溶媒に対し、0.1重量%～10重量%さらに好ましくは1重量%～5重量%が好ましい。高分子分散安定剤の濃度が低い場合には生成する重合体粒子は比較的大径のものが得られ、濃度の高い場合には小粒子が得られるが、10重量%を越えて用いても小径化への効果は少ない。

【0038】以上挙げた極性の高分子分散安定剤、及び必要ならば無機微粉末、顔料は種粒子の製造の際に必要なものは勿論であるが、成長反応の際にも粒子同士の合一を防ぐ目的で添加するビニル単量体溶液や種粒子分散液に存在させて重合を行なってもよい。

【0039】初期に生成する粒子は分散溶媒中と重合体粒子表面に平衡を保って分配された極性の高分子分散安定剤によって安定化されるが、未反応ビニル単量体が親水性有機液体中にかなり存在する場合はいくぶん膨潤され粘着性を持ち、極性の高分子分散安定剤のイオンの及び立体的反発力に打ち勝って凝集してしまう。さらに極端に前記分散溶媒に対して単量体の量が多い場合は、生成する重合体が完全に溶解してしまい重合がある程度進行しないと析出してこない。この場合の析出の状態は粘着性の高い塊状物を形成する様式をとる。従って、粒子を製造する時の単量体の前記分散溶媒に対する量はおのずと制限されることになり、分散溶媒の種類によって多少異なるが、およそ100重量%以下、好ましくは50重量%が適当である。

【0040】単量体とは、親水性有機液体又は水、若しくはこれらの混合液体（分散溶媒）に溶解可能なものであり、例えばスチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、α-メチルスチレン、p-エチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、p-n-ブチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、p-n-ヘキシルスチレン、p-n-オクチルスチレン、p-n-ノニルスチレン、p-n-デシルスチレン、p-n-ドデシルスチレン、p-メトキシスチレン、p-フェニルスチレン、p-クロルスチレン、3,

4-ジクロルスチレン等のスチレン類、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸-n-オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸-2-クロルエチル、アクリル酸フェニル、 α -クロルアクリル酸メチル、アクリル酸 β -ヒドロキシエチル、メタクリル酸 β -ヒドロキシエチル、アクリル酸 β -ヒドロキシプロピル、メタクリル β -ヒドロキシプロピル、アクリル酸 γ -ヒドロキシプロピル、メタクリル酸 γ -ヒドロキシプロピル、アクリル酸3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル、ジエチレングリコールモノアクリル酸エステル、ジエチレングリコールモノメタクリル酸エステル、グリセリンモノアクリル酸エステル、グリセリンモノメタクリル酸エステル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸-n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸-n-オクチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸-2-エチルヘキシル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチル等の α -メチル脂肪酸モノカルボン酸エステル類、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド等のアクリル酸またはメタクリル酸誘導体、ビニルアルコールまたはビニルアルコールとのエーテル類例えばビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルプロピルエーテル等、または、ビニルアルコールとカルボキシル基を含有する化合物のエステル類、例えば酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル等、塩化ビニル、塩化ビニリデン、臭化ビニル、フッ化ビニル等のハロゲン化ビニル類等からなる単独または相互の混合物およびこれらを50重量%以上含有し、これらと共重合し得る単量体との相互の混合物を意味する。

【0041】先に例示した極性の単量体からなる分散安全剤を使用する他に母体粒子(A)の表面に極性基を存在させることは、極性の単量体と前記した単量体とを共重合することによっても可能であり、極性の単量体は重合の初期から存在させ共重合させても勿論構わないが、後期に添加して共重合を行なった方が粒子表面へ優先して極性基を導入するという点で好ましい。

【0042】単量体と併用して用いられる好ましい架橋剤として、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン及びそれらの誘導体である芳香族ジビニル化合物、その他エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、1,3-ブチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールブ

ロパントリメタクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、1,6-ヘキサジオールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ペンタエリスリトールジメタクリレート、ペンタエリスリトールメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、グリセロールジメタクリレート、グリセロールジアクリレート、グリセロールアロキシジメタクリレート、1,1,1-トリスヒドロキシメチルエタンジアクリレートなどのジエチレン性カルボン酸エステル、N,N-ジビニルアニリン、ジビニルエーテル、ジビニルスルフィド、ジビニルスルホンなど全てのジビニル化合物及び三個以上のビニル基を持つ化合物等が単独又は混合物等で用いられる。

【0043】このように架橋された粒子を用いて成長重合反応を引き続いて行った場合には、生成する重合体粒子の内部が架橋されたものとなり、また一方で成長反応に用いるビニル単量体溶液に上述の架橋剤を含量させた場合には粒子表面が硬化された重合体が得られる場合もある。

【0044】本発明に用いられる連鎖移動剤として特に制限はないが、生成重合体の分子量だけでなく重合速度も低下させる、いわゆる重合抑制剤、重合禁止剤は用いることができない。好ましく用いられるものとして、四塩化炭素、四臭化炭素、二臭化酢酸エチル、三臭化酢酸エチル、二臭化エチルベンゼン、二臭化エタン、二塩化エタンなどのハロゲン化皮化水素、ジアゾチオエーテル、ベンゼン、エチルベンゼン、イソプロピルベンゼンなどの炭化水素、第3ドデシルメルカプタン、n-ドデシルメルカプタンなどのメルカプタン類、メルカプトエタノール、メルカプトプロパノールなどのチオール類、ジイソプロピルザントゲンスルフィド、ジメチルスルフィド、ジエチルスルフィドなどのジスルフィド、テトラチオグリコール酸ペンタエリスリトール、チオプロピオン酸オクチル、チオグリコール酸及びそのエステル、チオグリセリン、チオエチルアルデヒド、チオプロピルアルデヒド、チオオクチルアルデヒド、チオドデシルアルデヒドなどのチオアルデヒド類、この他のアゾベンゼン誘導体、ナフタレン誘導体、核置換芳香族化合物などが挙げられる。

【0045】連鎖移動剤の使用量はビニル単量体に対し、0.001~3重量%が用いることができる。特に重合開始前に連鎖移動剤を存在させておく場合には、初期生成する重合体の分子量を調節することにより析出各粒子の大きさをコントロールすることができる。すなわち、重合初期に生成する核となる粒子は生成する重合体の分子量によって系内での溶解性や膨潤性が決定され、初期に生じる粒子同志の合一、凝集性にも多大の影響を与える。用いる連鎖移動剤の種類及び量によって初期析

出核の大きさが決定される。また、核粒子析出後添加する場合には生成する重合体粒子の分子量を調整し、所望の粘弾性特性を得ることができる。さらに驚ぐべきことに架橋剤を添加して架橋成分を粒子中に導入する場合には分散系の安定性に非常に効果があることが見出された。

【0046】前記単量体の重合開始剤として通常用いるものは、例えば過酸化ベンゾイル、ラウリルペルオキシド、ジ-*t*-ブチルペルオキシド、クメンヒドロペルオキシド、*t*-ブチルパーオクトエート、*t*-ブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエートなどの過酸化物、アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)、ジメチル2, 2'-アゾビスイソブチレートなどのアゾ化合物がある。

【0047】また、比較的極性の高い重合用開始剤としては水溶液として用いてもよく、2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)ジヒドロクロリド、2, 2'-アゾビス(N, N'-ジメチレンイソブチルアミジン)、2, 2'-アゾビス(N, N'-ジメチレンイソブチルアミジン)ジヒドロクロリドなどのアミジン化合物がある。また4, 4'-アゾビス(4-シアノペンタノイック酸)などのカルボン酸含有アゾ化合物や過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムなどの過硫酸物系開始剤あるいはこれにチオ硫酸ナトリウム、アミン等を併用した系が用いられる。これらの開始剤は1種もしくは1種以上で使用してもよい。

【0048】また重合初期の核形成-安定期に用いられる比較的分解温度が高い重合開始剤のうちで、特に過酸化物系の開始剤で半減期10時間の温度が80℃以上のものは、1, 1-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)シクロヘキサン、*t*-ブチルパーオキシラウレート、シクロヘキサノンパーオキシド、*t*-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、2, 2'-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)オクタン、2, 2-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)ブタン、*n*-ブチル-4, 4'-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)オクタン、2, 2'-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)ブタン、*n*-ブチル-4, 4'-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)バレレート、メチルエチルケトンパーオキシド、ジクミルパーオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(*t*-ブチルパーオキシ)ヘキサン、*t*-ブチルクミルパーオキシド、ジ-*t*-ブチルパーオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(*t*-ブチルパーオキシ)ヘキサン、2, 5-ジヒドロ、パーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、*t*-ブチルヒドロパーオキシド等が挙げられる。

【0049】また、アゾ系開始剤で半減期10時間の温度が80℃以上のものは、1, 1'-アゾビス(シクロ

ヘキサン-1-カーボニトリル)、1-[(1-シアノ-1-メチルエチル)アゾ]ホルムアミド、2-フェニルアゾ-4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル、2, 2'-アゾビス[2-メチル-N-(1, 1-ビス(ヒドロキシメチル)エチル)プロピオンアミド、2, 2'-アゾビス[2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)-プロピオンアミド)、2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミド)ジハイドレート、2, 2'-アゾビス(2, 4, 4-トリメチルペンタン)、2, 2'-アゾビス(2-メチルプロパン)などが挙げられる。

【0050】一方、核形成後の粒子成長期に用いられる比較的分解温度が低い重合開始剤のうちで、特に過酸化物系の開始剤で半減期10時間の温度が80℃以下のものは、アセチルシクロヘキシルスルホニルパーオキシド、イソブチルパーオキシド、クミルパーオキシネオデカノエート、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジアリルパーオキシジカーボネート、ジ-*n*-ブチルパーオキシジカーボネート、ジミリスチルパーオキシジカーボネート、クミルパーオキシネオヘキサノエート、ジ(2-エトキシエチル)パーオキシジカーボネート、ジ(メトキシイソプロピル)パーオキシジカーボネート、ジ(2-エチルヘキシル)パーオキシジカーボネート、*t*-ヘキシルパーオキシネオデカノエート、ジ(3-メチル-3-メトキシブチル)パーオキシジカーボネート、*t*-ブチルパーオキシネオデカノエート、*t*-ヘキシルパーオキシネオヘキサノエート、*t*-ブチルパーオキシネオヘキサノエート、2, 4-ジクロロベンゾイルパーオキシド、*t*-ヘキシルパーオキシピバレート、3, 5, 5-トリメチルヘキサノイルパーオキシド、オクタノイルパーオキシド、デカノイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、クミルパーオキシオクタノエート、サクシン酸パーオキシド、アセチルパーオキシド、*t*-ブチルパーオキシ(2-エチルヘキサノエート)、*m*-トルオイルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、*t*-ブチルパーオキシイソブチレートなどが挙げられる。

【0051】また、アゾ系開始剤で半減期10時間の温度が80℃以下のものは2, 2'-アゾビス(2-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス-シクロプロピルプロピオニトリル)、2, 2'-アゾビス2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2-メチル-N-フェニルプロピオンアミジン)-ジハイドロクロライド、2, 2'-アゾビス[N-4-クロロフェニル)-2-メチルプロピオンアミジン)ジハイドロクロライド、2, 2'-アゾビス[2-メチル-N-(フェニルメチル)-プロピオンアミジン)ジハイドロクロライド、2, 2'-アゾビス(2-メチル

プロピオンアミジン) ジハイドロクロライド、ジメチル 2, 2'-アゾビスイソブチレート、4, 4'-アゾビス (4-シアノバイレックアシッド)、2, 2'-アゾビス [2-(ヒドロキシメチル) プロピオニトリル]、2, 2'-アゾビス [2-[2-(5-メチル-2-イミダゾリン-2-イル)] プロパン] ジハイドロクロライド、2, 2'-アゾビス [2-(3, 4, 5, 6-テシラハイドロピリミジン-2-イル) プロパン] ジハイドロクロライド、2, 2'-アゾビス [2-[1-(2-ヒドロキシエチル)-2-イミダゾリン-2-イル) プロパン] ジハイドロクロライド、2, 2'-アゾビス

[2-メチル-N-[1, 1-ビス (ヒドロキシメチル)-2-ヒドロキシエチル) プロピオンアミド] 等が挙げられる。

【0052】以上の過酸化物及びアゾ化合物の他に所望する分解温度のものならば過硫化物系等開始剤も用いることができる。

【0053】初期の重合速度を抑制し安定な核を形成させるために重合温度で調節を行なう時、次の開始剤を用いた場合は転化率10%以下では対応する10時間の半減期を与える温度以下で重合を行なうのが好ましい。

【0054】例えば、

t-ヘキシルパーオキシネオヘキサノエート	32. 5°C
2, 4-ジクロロベンゾイルパーオキシサイド	33. 0
t-ブチルパーオキシピバレート	38. 0
オクタノイルパーオキシサイド	45. 0
デカノイルパーオキシサイド	45. 0
ラウロイルパーオキシサイド	46. 0
クミルパーオキシオクトエート	48. 8
m-トルオイルパーオキシサイド	56. 0
ベンゾイルパーオキシサイド	56. 6
t-ブチルパーオキシイソブチレート	61. 0
t-ブチルパーオキシラウレート	75. 0
t-ブチルパーオキシアセテート	85. 0

等が挙げられる。また、アゾ系化合物の開始剤の場合、

2, 2'-アゾビス (2-シクロプロピルプロピオニトリル)	26. 5°C
2, 2'-アゾビス (2, 4-ジメチルバレロニトリル)	37. 0
2, 2'-アゾビスイソブチルニトリル	50. 0
2, 2'-アゾビス (2-メチルブチロニトリル)	52. 5
1, 1'-アゾビス (シクロヘキサン-1-カーボニトリル)	72. 0
1-[(1-シアノ-1-メチルエチル) アゾ] ホルムアミド	86. 0
アゾジ-tert-オクタン	89. 0
4, 4'-アゾビス (4-シアノペンタン酸)	53. 0
2, 2'-アゾビス (2-シアノプロパノール)	60. 0

等が挙げられる。

【0055】安定な核が形成された後は先に示した温度以上で重合を迅速に進行させることが好ましい。重合開始剤はいずれもビニル単量体に対し、0. 1~10重量部用いることができる。

【0056】粒子の重合条件は重量体粒子の目標平均粒子径、目標粒子径分布に合わせて、親水性有機液体又は水、若しくはこれらの混合液体 (分散溶媒) 中の高分子分散剤及びビニル単量体の濃度及び配合比が決定される。一般に粒子の平均粒子径を小さくしようとするならば、高分子分散剤の濃度を高く、また平均粒子径を大きくしようとするならば、高分子分散剤の濃度が低く設定される。

【0057】一方、粒子径分布を非常に鋭くしようとするならばビニル単量体濃度を低く、槽内の流れが均一になるような速度で攪拌しながら、用いた開始剤の分解速度に対応した温度に加熱し、重合することによって行わ

れる。なお、重合初期の温度が生成する粒径に大きな影響を与えるため、単量体を添加した後に温度を重合温度にまで上げ、開始剤を少量の溶媒に溶解して投入するのが望ましい。重合の際には、窒素ガス、アルゴンガス等の不活性気体にて、反応容器内の空气中酸素を十分に追い出す必要がある。もし、酸素パーセントが不十分であると、微粒子が発生し易い。

【0058】重合を高重合率で行う場合には、5~40時間が必要であるが、所望の粒子径、粒子径分布の状態で重合を停止させたり、また重合開始剤を順次添加したり、高圧下で反応を行うことにより、重合速度を速めることができる。重合終了後は沈降分離、遠心分離、デカンテーションなどの操作により、不必要な粒子、残存する単量体、高分子分散剤などを除いた後に、分散溶媒中に分散した方が、ワックスエマルジョン (B) と混合する処理を良好に行なうことができる。

【0059】本発明で用いるワックスエマルジョン

(B)とは、親水性有機液体又は水、若しくはこれらの混合液体（分散溶媒）中に非イオン性界面活性剤を乳化剤としてワックスを微粒子状に分散したものであり、例えば、

(1) 分散溶媒と相溶する液体にワックスを溶解しておき乳化剤を溶解した分散溶媒に高速撹拌しながら添加し、ワックスを析出させる方法。

(2) ワックスを熱溶融させた液体に乳化剤を溶解し、加熱した分散溶媒を加え得られた分散液を冷却する方法。

(3) ワックスと乳化剤を溶解した分散媒をボールミル、コロイドミル、サントミル等の機械的力で混合分散する方法。

等によって得ることができる。ワックスエマルジョンは体積平均径が0.01~0.5 μ mにまで分散されていることが均一な複合粒子を得る上で好ましい。

【0060】ワックスの好ましい例としては次に示すものが挙げられる。キャンデリラワックス、カルナウバワックス、ライスワックス、木ろう、ホホバ油等の植物系ワックス、みつろう、ラノリン、鯨ろう等の動物系ワックス、モンタンワックス、オゾケライト、セレスイン等の鉱物系ワックス、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、ペトロラタム等の石油ワックス、モンタン系酸ワックス、モンタン系エステルワックス、モンタン系部分けん化エステルワックス、モンタン系軟質ワックス等の石炭系合成ワックス、フィッシャー・トロブシュワックス（サゾールワックス）、硬化ひまし油、12-ヒドロキシステアリン酸、12-ヒドロキシステアリン酸アミド、N-(2-ヒドロキシエチル)-12-ヒドロキシステアリン酸アミド、N,N'-エチレンビス-12-ヒドロキシステアリン酸アミド、N,N'-ヘキサメチレンビス-12-ヒドロキシステアリン酸アミド、N,N'-キシリレンビス-12-ヒドロキシステアリン酸アミド、12-ヒドロキシステアリン酸メチル、12-ヒドロキシステアリン酸ブチル、プロピレングリコール=モノ12-ヒドロキシステアラート、グリセリン=モノ12-ヒドロキシステアラート、エチレングリコール=モノ12-ヒドロキシステアラート、グリセリン=トリ12-アセトキシステアラート、12-ヒドロキシステアリン酸リチウム、12-ヒドロキシステアリン酸カルシウム等の12-ヒドロキシステアリン酸誘導体、ラウリン酸アミド、ステアリン酸アミド、オレイン酸アミド、エルカ酸アミド、リシノール酸アミド、12-ヒドロキシステアリン酸アミド、特殊脂肪酸アミド等の脂肪酸アミド、N,N'-エチレンビスラウリン酸アミド、N,N'-メチレンビスステアリン酸アミド、N,N'-エチレンビスステアリン酸アミド、N,N'-エチレンビスオレイン酸アミド、N,N'-エチレンビスベヘン酸アミド、N,N'-エチレンビス-12-ヒドロキシステアリン酸アミド、N,N'-ブチレ

ンビスステアリン酸アミド、N,N'-ヘキサメチレンビスステアリン酸アミド、N,N'-ヘキサメチレンビスオレイン酸アミド、N,N'-キシリレンビスステアリン酸アミド、ステアリン酸モノメチロールアミド、やし脂肪酸モノエタノールアミド、ステアリン酸ジエタノールアミド、N-オレイルステアリン酸アミド、N-オレイルオレイン酸アミド、N-ステアリルステアリン酸アミド、N-ステアリルオレイン酸アミド、N-オレイルパルミチン酸アミド、N-ステアリルエルカ酸アミド、N,N'-ジオレイルアジピン酸アミド、N,N'-ジステアリルアジピン酸アミド、N,N'-ジオレイルセバシン酸アミド、N,N'-ジステアリルセバシン酸アミド、N,N'-ジステアリルテレフタル酸アミド、N,N'-ジステアリルイソフタル酸アミド等のN-置換脂肪酸アミドなどの脂肪酸アミド誘導体、ドデシルアミン、テトラデシルアミン、オクタデシルアミン、オレイルアミン、ジオクタデシルアミン等の脂肪酸アミン、ラウリン酸メチル、ミリスチン酸メチル、パルミチン酸メチル、ステアリン酸メチル、やし脂肪メチル、ミリスチン酸イソプロピル、ステアリン酸ブチル、ステアリン酸オクタデシル、オレイン酸オレイル等の一価アルコール脂肪酸エステル、グリセリン=モノステアラート、クリセリン=モノオレアート、グリセリン=ドコサノアート等のグリセリン脂肪酸エステル、ソルビタン=モノパルミタート、ソルビタン=モノステアラート、ソルビタン=トリステアラート、ソルビタン=モノオレアート等のソルビタン脂肪酸エステル、プロピレングリコール=モノパルミタート、プロピレングリコール=モノステアラート等のプロピレングリコール脂肪酸エステル、エチレングリコール=モノステアラート等のエチレングリコール樹脂酸エステル、ポリオキシエチレン=モノステアラート等のポリオキシエチレン脂肪酸エステルなどの多価アルコール脂肪酸エステル等の油脂系合成ワックス、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸マグネシウム、パルミチン酸カルシウムの如き高級脂肪酸のアルカリ金属塩、アルカル土類金属塩、亜鉛塩、アルミニウム塩等の金属塩；パルミチン酸ヒドラジド、ステアリン酸ヒドラジド等の高級脂肪酸のヒドラジド；ミリスチン酸のp-ヒドロキシアニリド、ステアリン酸のp-ヒドロキシアニリドの如き高級脂肪酸のp-ヒドロキシアニリド、ラウリン酸の β -ジエチルアミノエチルエステル塩酸塩、ステアリン酸の β -ジエチルアミノエチルエステル塩酸塩の如き高級脂肪酸の β -ジエチルアミノエチルエステル塩酸塩；ステアリン酸アミド-ホルムアルデヒド縮合物、パルミチン酸アミド-ホルムアルデヒド縮合物の如き高級脂肪酸アミド-ホルムアルデヒド縮合物、塩素化パラフィン、塩素化プロピレン等のハロゲン化炭化水素。

【0061】ワックスエマルジョン(B)を作成する際に用いる非イオン性界面活性剤の好ましい例としては次

のものが挙げられる。アルキルポリオキシエチレンエーテル、アルキルポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレンエーテル、脂肪酸ポリオキシエチレンエステル、脂肪酸ポリオキシエチレンソルビタンエステル、脂肪酸ポリオキシエチレンソルビトールエステル、ポリオキシエチレンひまし油、アルキルポリオキシエチレンアミン及びアミド等のポリオキシエチレン付加物；脂肪酸ソルビタンエステル、脂肪酸ポリグリセリンエステル、脂肪酸ショ糖エステル等の多価アルコール及びアルキロールアミド；ポリエーテル変性、アルキルアラキルポリエーテル変性、エポキシポリエーテル変性、アルコール変性、フッ素変性、アミノ変性、メルカプト変性、エポキシ変性、アリル変性といったシリコン系界面活性剤；ペルフルオロアルキルエチレンオキサイド付加物といったフッ素系の界面活性剤；その他脂質系、バイオサーファクタント、オリゴソープ等。

【0062】また、これらワックスエマルジョン（B）と併用して、0.5 μm 以下の粒子径を有し、乳化重合、ソープフリー乳化重合、微細懸濁重合等によって得られるアクリル樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂、フッ化ビニリデン樹脂、ポリテトラフルオロエチレン樹脂等の微粒子を同時に処理し、複合粒子を製造することもできる。

【0063】母体粒子（A）の分散液とワックスエマルジョン（B）を混合する際に、ワックス微粒子を母体粒子（A）に付着させる為に存在させておく母体粒子

（A）表面の極性基と逆極性の界面活性剤（C）の好ましい例としては、次のものが挙げられる。

【0064】第一級アミン塩、アシルアミノエチルアミン塩、N-アルキルポリアルキレンポリアミン塩、脂肪酸ポリエチレンポリアミド類、アミド類、およびその塩類、アミン塩などのアルキルアミン、アシルアミンの塩類；アルキルトリメチルアンモニウム塩、ジアルキルジメチルアンモニウム塩、アルキルジメチルベンジルアンモニウム塩、アルキルピリジウム塩、アシルアミノエチルメチルジエチルアンモニウム塩、アシルアミノプロピルジメチルベンジルアンモニウム塩、アシルアミノプロピルジエチルヒドロキシエチルアンモニウム塩、アシルアミノエチルピリジウム塩、ジアシルアミノエチルアンモニウム塩等の第四級アンモニウム塩若しくはアミド結合を有するアンモニウム塩；ジアシロキシエチルメチルヒドロキシエチルアンモニウム塩、アルキルオキシメチルピリジウム塩等のエステル、エーテル結合を有するアンモニウム塩；アルキルイミダゾリン、1-ヒドロキシエチル-2-アルキルイミダゾリン、1-アシルアミノエチル-2-アルキルイミダゾリウム塩等のイミダゾリン、イミダゾリウム塩；アルキルポリオキシエチレンアミン、N-アルキルアミノプロピルアミン、N-アシルポリエチレンポリアミン、アシルポリエチレンポリアミン、脂肪酸トリエタノールアミンエステル等のアミン誘

導体；その他脂肪系、バイオサーファクタント、オリゴソープ等のカチオン性界面活性剤。

【0065】脂肪酸塩、ロジン基、ナフテン基、エーテルカルボン酸塩、アルケニルコハク酸塩、N-アシルサルコシン塩、N-アシルグルタミン酸塩、硫酸第一アルキル塩、硫酸第二アルキル塩、硫酸アネキルポリオキシエチレン塩、硫酸アルキルフェニルポリオキシエチレン塩、硫酸モノアシルグリセリン塩、アシルアミノ硫酸エステル塩、硫酸油、硫酸化脂肪酸アルキルエステル等のカルボン酸の塩類； α -オレフィンスルホン酸塩、第二アルカンスルホン酸塩、 α -スルホ脂肪酸、アシルイセチオン酸塩、N-アシル-N-メチルタウリン酸、ジアルキルスルホコハク酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸塩、石油スルホン酸塩、リグニンスルホン酸塩等のスルホン酸の塩類；リン酸アルキル塩、リン酸アルキルポリオキシエチレン塩等のリン酸エステルの塩類；スルホン酸変性、カルボキシル変性のシリコン系アニオン性界面活落剤；ペルフルオロアルキルカルボン酸塩、ペルフルオロアルキルスルホン酸塩、ペルフルオロアルキルリン酸エステル、ペルフルオロアルキルトリメチルアンモニウム塩等のフッ素系界面活性剤；その他脂質系、バイオサーファクタント、オリゴソープ等のアニオン性界面活性剤。

【0066】次いで、母体粒子（A）とワックスエマルジョン（B）から本発明の複合粒子を製造する方法を具体的に説明する。前記界面活性剤（C）はあらかじめ母体粒子（A）の分散液に加えておき、その後にワックスエマルジョン（B）を添加しても良いし、母体粒子

（A）とワックスエマルジョン（B）を混合しておき、界面活性剤（C）を加えることにより、ワックス微粒子を母体粒子（A）表面に付着させても良く、どのような混合方法もとらう。ワックスエマルジョン（B）は固型分に換算して母体粒子（A）に対し0.1~10重量%使用し、界面活性剤（C）は母体粒子（A）に対し0.01~2重量%用いる時に均一な付着状態が形成される。

【0067】また、該複合粒子を電子写真用トナーとしての用途に用いる場合、母体粒子（A）の分散液とワックスのエマルジョン（B）とを混合する際に、熱定着性を向上させる目的で、熱可塑性樹脂からなる結着剤の微粒子分散液を混合し、母体粒子上にワックスの微粒子と共に結着剤微粒子とを付着させることが好ましい。結着剤微粒子の大きさは、1 μm 以下が好ましい。該結着剤の材質としては、公知の熱可塑性樹脂が使用できる。また混合割合（固型分として）は、ワックスに対して0~300重量%程度が好ましい。

【0068】この様な均一な付着状態が形成される理由は明らかではないが、界面活性剤（C）が母体粒子

（A）にイオンの吸着し、母体粒子（A）の表面電荷

を中和されることにより、母体粒子(A)の分散安全性が低下し、ワックスエマルジョン(B)と異種粒子同士が凝集し、ワックス微粒子を母体粒子(A)表面に均一に付着させることができるものと考えられる。この際、母体粒子(A)同士の凝集も生ずる可能性があるが、界面活性剤(C)の添加量、添加方法、母体粒子(A)とワックスエマルジョン(B)の粒子径、量等の条件を調節することにより均一な付着状態を形成することができる。

【0069】得られた複合粒子は、ワックスの融点、もしくは母体粒子(A)のガラス転移点、軟化点等の温度まで系を加熱することにより、ワックス微粒子の付着はより強固なものとなり、母体粒子(A)からの脱離は抑制される。熱処理後は必要であれば界面活性剤、付着せしめに残ったワックスエマルジョン(B)等の去り除き、精製する為に遠心分離、デカンター等の固液分離処理と再分散洗浄を繰り返し、乾燥工程を行っても良い。また、乾燥工程中に加熱する事により固定化処理を行っても良く、例えば、媒体流動乾燥装置MSD(奈良機械製作所製)、流動層乾燥装置スラリードライアー(大河原製作所製)等を用いて、微粒化乾燥処理を行うことができる。

【0070】電子写真用トナーとして本発明の複合粒子を用いる場合には、ワックス微粒子付着工程の前又は後に、例えば染料により母体粒子(A)を粒子内部まで均一に着色する。着色は具体的には次の様にして行なうことができる。母体粒子(A)を溶解しない有機溶媒中に母体粒子(A)を分散し、この前後に前記溶媒に対する溶解度 $[D_1]$ 及び前記樹脂粒子の樹脂に対する染料の溶解度 $[D_2]$ の関係が、 $[D_1]/[D_2] \leq 0.5$ である染料を前記溶媒中に溶解して、前記染料を前記樹脂中に浸透させて着色し、その後前記溶媒を除去するものであり、この方法により母体粒子(A)の深部まで染料が浸透(拡散)した着色樹脂粒子(以下、これを着色粒子と呼ぶ)を効率良く製造することができる。

【0071】なお、本発明においては、溶解度は25℃の温度で測定されたものと定義される。また、染料の樹脂中へ溶解度とは、染料の溶媒中への溶解度と全く同じ定義であり、樹脂中に染料を相溶状態で含有させることができる最大量を意味する。この溶解状態あるいは染料の析出状態の観察は、顕微鏡を用いることにより容易に行うことができる。なお、樹脂に対する染料の溶解性を知るには上記直接観察による方法の代わりに、間接的な方法によってもよい。この方法は、樹脂と溶解度係数が近似する液体、即ち、樹脂をよく溶解する溶媒を用い、この溶媒に対する染料の溶解度を樹脂に対する溶解度として定めるものである。

【0072】着色に使用する染料としては、使用する有機溶媒への該染料の溶解度 $[D_1]$ より樹脂粒子を構成する樹脂への該染料の溶解度の比 $[D_1]/[D_2]$ が

0.5以下である必要があるが、特に $[D_1]/[D_2]$ を0.2以下が好ましい。

【0073】染料としては、上記の溶解特性を満たせば特に制限はないが、カチオン染料、アニオン染料などの水溶性染料は環境変動が大きいおそれがあり、またトナーの抵抗が低くなり転写率が低下するおそれがあるのでバット染料、分散染料、油溶性染料の使用が好ましく、特に油溶性染料が好ましい。また、所望の色調に応じて数種の染料を併用することもできる。着色される染料と母体粒子(A)との比率(重量)は、着色度に応じて任意に選択されるが、通常は母体粒子(A)100重量部に対して、染料1~50重量部の割合で用いるのが好ましい。

【0074】例えば、染色溶媒にSP値の高いメタノール、エタノールなどのアルコール類、または水との混合物を使用し、母体粒子(A)としてSP値が9程度のステレン-アクリル系樹脂を使用した場合、使用し得る染料としては、以下のような染料が挙げられる。

C. I. SOLVENT YELLOW (6, 9, 17, 31, 35, 100, 102, 103, 105)

C. I. SOLVENT ORANGE (2, 7, 13, 14, 66)

C. I. SOLVENT RED (5, 16, 17, 18, 19, 22, 23, 143, 145, 146, 149, 150, 151, 157, 158)

C. I. SOLVENT VIOLET (31, 32, 33, 37)

C. I. SOLVENT BLUE (22, 63, 78, 83~86, 91, 94, 95, 104)

C. I. SOLVENT GREEN (24, 25)

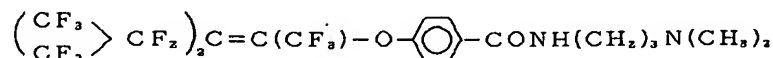
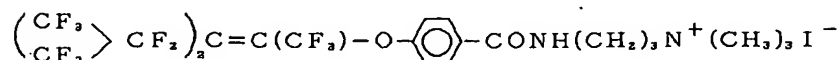
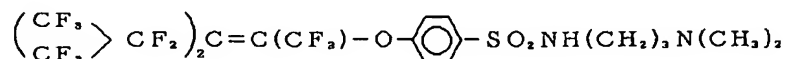
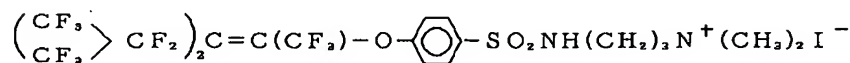
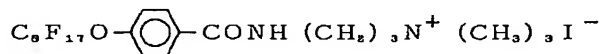
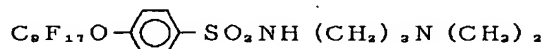
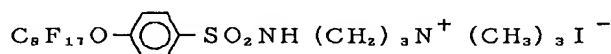
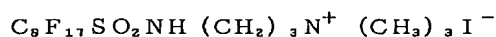
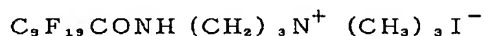
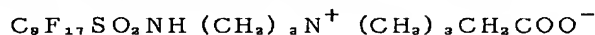
C. I. SOLVENT BROWN (3, 9) など。

【0075】市販染料では、例えば保土谷化学工業社の愛染SOT染料Yellow-1, 3, 4, Orange-1, 2, 3, Scarlet-1, Red-1, 2, 3, Brown-2, Blue-1, 2, Violet-1, Green-1, 2, 3, Black-1, 4, 6, 8やBASF社のSudan染料、Yellow-140, 150, Orange-220, Red-290, 380, 460, Blue-670や三菱化成社のダイアンレジン、Yellow-3G, F, H2, G, HG, HC, HL, Orange-HS, G, Red-GG, S, HS, A, K, H5B, Violet-D, Blue-J, G, N, K, P, H3G, 4G, Green-C, Brown-Aやオリエント化学社のオイルカラー、Yellow-3G, GG-S, #105, Orange-PS, PR, #201, Scarlet-#308, Red-5B, Brown-GR, #416, Green-BG, #502, Blue-BO S, HN, Black-HBB, #803, EE, E

X、住友化学工業社のスミブラスト、ブルーGP、OR、レッドFB、3B、イエローFL7G、GC、日本化薬社のカヤロン、ポリエステルブラックEX-SH300、カヤセットRed-BのブルーA-2Rなどを使用することができる。もちろん染料は母体粒子(A)と染着時に使用する溶媒の組合わせで適宜選択されるため、上記例に限られるものではない。

【0076】染料を母体粒子(A)に染着させるために用いる有機溶媒としては、使用する母体粒子(A)が溶解しないもの、あるいは若干の膨潤をきたすもの、具体的には溶解性パラメーター(SP値)との差が1.0以上、好ましくは2.0以上のもの、または水との混合物が使用される。例えば、スチレン-アクリル系樹脂粒子に対しては、(SP値)が高いメタノール、エタノール、n-プロパノールなどのアルコール系あるいは(SP値)が低いn-ヘキサン、n-ヘプタンなどを使用する。もちろん(SP値)の差があまり大きすぎると樹脂粒子に対する漏れが悪くなり、樹脂粒子の良好な分散が得られないため、最適な(SP値)差は2~5が好ましい。

【0077】染料を溶解した有機溶媒または水との混合



物中に樹脂粒子を分散させた後、液温度を樹脂粒子のガラス転移温度以下に保ち、攪拌することが好ましい。これにより、樹脂粒子の凝集を防ぎ染着することが可能となる。攪拌の方法は市販されている攪拌機、例えばホモミキサー、マグネックスターラーなどを用いて攪拌すればよい。

【0078】先に述べた重合方法などで重合終了時得られるスラリー、つまり分散溶媒中に重合樹脂粒子が分散している状態の分散液に、染料を直接添加して前記の条件にて加熱攪拌してもよい。加熱温度がガラス転移温度超過の場合は樹脂粒子同士の融着が生じてしまう場合がある為、注意を要する。

【0079】また、更に電子写真用トナーとして本発明の複合粒子を用いる場合には、界面活性剤(C)としてフルオロアルキル基を有する界面活性剤を使った場合、得られる複合粒子の疎水性、摩擦帯電性、耐環境特性、流動性等に大きな効果がある。フルオロアルキル基を有する界面活性剤(C)の適当な例としては次の表1に示すものが挙げられる。

【0080】

【表1】

本インキ化学工業社製)、フロラードFC-135(住友スリーエム会社製)、サーフロンS-121(旭硝子会社製)、ユニダインDS-202(ダイキン工業社製)などが挙げられる。

【0082】また、炭素数2~10(C₂~C₁₀)のフルオロアルキルカルボン酸及びその金属塩、パーフルオロオクタンスルホンニルグルタミン酸ジナトリウム、3-[フルオロアルキル(C₈~C₁₁)オキシ]-1-アルキル(C₃~C₄)スルホン酸ナトリウム、3-[ω-フルオロアルキル(C₆~C₈)-N-エチルアミノ]-1-プロパンスルホン酸ナトリウム、フルオロアルキル(C₁₁~C₂₀)カルボン酸及び金属塩、パーフルオロアルキルカルボン酸(C₇~C₁₃)及びその金属塩、パーフルオロアルキル(C₄~C₁₂)スルホン酸及びその金属塩、パーフルオロオクタンスルホン酸ジエタノールアミド、N-プロピル-N-(2-ヒドロキシエチル)パーフルオロオクタンスルホンアミド、パーフルオロアルキル(C₅~C₁₀)スルホンアミドプロピルトリメチルアンモニウム塩、パーフルオロアルキル(C₅~C₁₀)-N-エチルスルホンニルグリシン塩、モノパーフルオロアルキル(C₅~C₁₅)エチルリン酸エステルなどが挙げられる。

【0083】商品名としては、サーフロンS-111、S-112、S-113(旭硝子社製)、フロラードF

メタノール

メチルビニルエーテル/無水マレイン酸共重合体

(GAF製: GANTREZ AN-119)

設定温度±0.1℃に管理できる恒温水槽に浸し、65℃で2時間100rpmで攪拌し、部分エステル化シメタノールに溶解した。5℃まで冷却し、窒素導入管より窒素を供給した。気相中の酸素濃度をガルバニ電池式酸

スチレン

アクリル酸メチル

トードデシルメルガブタン

1, 3-ブタンジオールジメタクリレート

攪拌を続行し、系内の酸素濃度が0.1体積%以下となったところで、恒温水槽の温度を65℃まで上昇させ

2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル

メタノール

約30分経過すると系内は白濁が始まり、その後30分放置して、系内の白濁がさらに強まった時点で、下の溶

2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル

メタノール

その後5時間ほど重合を続行し、下記の溶液をシリンジ

α-チオグリセロール

1, 3-ブタンジオールジメタクリレート

さらに10時間反応を続行した。その後、滴下ロートに

スチレン

メタノール

滴下終了後、10時間反応を続行し、体積平均径(d

C-93、FC-95、FC-98、FC-129(住友3M社製)、ユニダインDS-101、DS-102(ダイキン工業社製)、メガファックF-110、F-120、F-113、F-191、F-812、F-833(大日本インキ社製)、エクトップEF-102、103、104、105、112、123A、123B、306A、501、201、204、(トーケムプロダクツ社製)、フタージェントF-100、F-150(ネオス社製)などが挙げられる。

【0084】なお、本発明で得られる複合粒子には、必要に応じて添加物を混合することができる。添加物としては、例えば流動性向上剤としての疎水性シリカ、酸化チタンアルミナといった金属酸化物や滑剤としてのポリフッ化ビニリデンやステアリン酸亜鉛の微粉末などがある。

【0085】

【実施例】以下、実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、以下に示す部及び%はいずれも重量基準である。

【0086】実施例1

〔母体粒子(A)分散液の調製〕コンデンサー、窒素導入管、45度に傾斜した羽を4枚持つステンレスタービン翼、モーター、滴下ロート温度計を装備したセパラブルフラスコに以下のものを仕込んだ。

100部

2部

素分析計で検知する事により、系内の酸素濃度を0.1体積%以下に設置した。さらに以下のものを滴下ロートより仕込んだ。

22部

18部

0.1部

0.6部

た。フラスコ内の温度が60℃に上昇した時点で、以下の溶液をマイクロシリンジを用いて注入した。

0.006部

0.1部

液を滴下ロートにより10分かけて滴下した。

0.6部

10部

を用いて注入した。

0.4部

0.6部

より次の溶液を1時間かけ滴下した。

10部

25部

v) 5.05μm、個数平均径(d_n) 4.98μm、

$d_v/d_n=1.015$ の実質的に球状の樹脂粒子分散液を得た。得られた分散液を少量サンプリングし、スクリーバイアル中で大過剰のイオン交換水で希釈し、遠心沈降し、上澄を除き、再びイオン交換水で再分散する操作を7回くり返し行い得られた分散液を風乾及び減圧乾燥して、精製した重合体粒子を得た。この粒子をXPS(X線光電子分光法)英国VG社製ESCALAB5にて分析すると、粒子表面にカルボキシル基の存在が確認された。また、ゼータ電位計(コールターエレクトロニクス社製DELSA440)で測定されたゼータ電位は -62mV であった。

【0087】〔着色樹脂粒子の調製〕オイルブラック860(オリエント化学製)の2部にメタノール20部、及びアセトン2部を加え、加熱溶解後冷却し、 $1\mu\text{m}$ のマイクロフィルターで濾別した溶液110部を調整した。このように調整した溶液10部中に前記樹脂粒子分散液を40部と蒸留水10部を加え、 50°C で2時間攪拌し、その後分散液を室温まで冷却し、遠心沈降し、上澄を除き、メタノール50部、水50部の混合溶液に再分散する操作を3回行なって、オイルブラック860で着色された樹脂粒子の分散液を得た。これを着色樹脂粒

イオン交換水
過硫酸カリウム
ステレンスルホン酸ナトリウム

そのまま3時間攪拌した後、薄く白濁した分散液を得た。その後、得られた分散液に以下のものを15分かけ

イオン交換水
過硫酸カリウム

さらに4時間かけ以下のものを滴下した。

ステレン
n-ブチルメタクリレート
メタクリル酸メチル

そのまま攪拌、加熱を続け、10時間冷却した。得られた分散液を400メッシュのフィルターにて粗粒子を除き、走査型電子顕微鏡による観察で、 $0.25\mu\text{m}$ 樹脂粒子分散液を調整した。

【0090】〔ワックスエマルジョン(B)及び結着剤微粒子による被覆層の形成〕界面活性剤(C)として、カチオン性界面活性剤であるステアリルアミンアセテートを水に溶解し、濃度0.1%のステアリルアミンアセレート水溶液を調製した。予じめ、着色樹脂粒子のゼータ電位を測定すると、 -60mV であった。さらに調製したステアリルアミンアセレート溶液を着色樹脂粒子分散液に添加していくと、ゼータ電位は徐々に増加し、着色樹脂粒子に対し0.2%の添加で -30mV に0.4%の添加で 0mV となった。ワックスエマルジョン

(B)を固形分5%となるように水にて希釈し、充分に攪拌してワックスエマルジョン(B)を調整した。また、結着剤分散液も同様にして希釈し、固形分5%となるよう調整した。更に別の容器で着色樹脂粒子分散液を

子分散液とする。

【0088】〔ワックスエマルジョン(B)の調製〕オイルバス中で攪拌できる密閉可能な容器にカルナウワックス20部を入れ、徐々に加温し 100°C で溶融した後、攪拌しながら非イオン性界面活性剤ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル(平均オキシエチレン付加モル数=15)1部を加え完全に溶解する。その後ホモミキサーで高速攪拌しながら 98°C の水75部を徐々に添加し、10分間攪拌した後、攪拌しながら 250°C まで放冷する。その後攪拌を停止し6時間放置後、沈降物を取り除き離型剤分散液を得た。得られた離型剤分散液を動的光散乱光度計DLS700(大塚電子社製)で測定したところ、体積平均粒径は $0.31\mu\text{m}$ であった。また、ゼータ電位は -23mV であった。

【0089】〔結着剤微粒子分散液体の調整〕樹脂粒子分散液の調整に用いたものと同じ反応器に、イオン交換水1880部を仕込み、 75°C に昇温した。窒素ガスにより系内の酸素濃度を0.5%以下に置換した後に200rpmで攪拌しながらメタクリル酸メチル20部を滴下ロートより一括添加した。その後、2時間保持し、以下のものを1時間かけて滴下した。

120部
1.08部
0.0384部

て滴下した。

87部
2.08部

80部
60部
60部

固形分10%となるように水にて希釈した後、結着剤微粒子が着色樹脂粒子固形分の10%になる様、結着剤微粒子分散液と混合した。 25°C 常温下で回転攪拌しながら、該分散液に前記ステアリルアミンアセレート水溶液を着色樹脂粒子固形分に対してステアリルアミンアセレートが0.2%となるように徐々に混合し、 25°C 恒温下で1時間回転攪拌した後、同じく 25°C 恒温下で攪拌しながら、前記ワックスエマルジョン(B)をワックス固形分が着色樹脂粒子固形分に対して6%となるよう徐々に添加して、着色樹脂粒子にワックス微粒子が付着した複合粒子の分散液を得た。該複合粒子の分散液を、複合粒子分散液とする。このようにして得られた複合粒子は走査型電子顕微鏡による観察では均一に着色樹脂粒子表面に離型剤及び結着剤微粒子が付着した形態であった。その後、複合粒子分散液を 60°C で2時間加熱、攪拌を行った。得られた複合粒子分散液を遠心分離により固液分離したが、上澄は透明で結着剤微粒子及びワックス微粒子の脱離のない事を確認した。更に水を加え洗浄

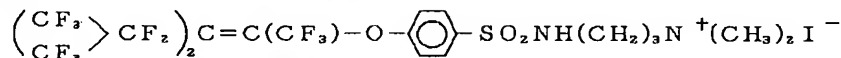
を行ない、これを3度繰り返した後吸引濾過し、続いて減圧乾燥して複合粒子を取り出した。その際、くり返し行った遠心分離後の上澄と濾液は透明で、ワックス及び結着剤微粒子は認められなかった。更に、この複合粒子100部を、ハイブリダイザーNHS-1型（奈良機械製作所製）にて、回転数7,500rpmで3分間滞留させて固定化処理を行ない、その後、得られた粒子に流動性付与剤として疎水性シリカを0.75部加え、ミキサーにて30秒間混合して本発明のトナーを得た。得られたトナーの d_v は $5.25\mu\text{m}$ 、 d_n は $4.91\mu\text{m}$ 、 $d_v/d_n=1.069$ であった。

【0091】実施例2

実施例1におけるワックスエマルジョン（B）の調整においてポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルの量を5部使用した以外はすべて同様の操作によりワックスエマルジョン（B）を調整した。得られたワックスエマルジョン（B）の体積平均径は動的光散乱法では $0.13\mu\text{m}$ であった。このワックスエマルジョン（B）を用いて実施例1と同様な操作でトナーを製造した。得られたトナーの d_v は $5.20\mu\text{m}$ 、 d_n は $5.02\mu\text{m}$ 、 $d_v/d_n=1.035$ であった。また、ゼータ電位は -15mV であった。

【0092】実施例3

実施例1におけるワックス微粒子及び結着剤微粒子による被覆層を形成させる際、ワックスエマルジョン（B）を着色樹脂粒子に対して0.3、1.0、2.0、4.



の濃度1.0%の水、メタノール1対1（重量比）混合溶媒に溶解した溶液を調製し、着色樹脂粒子に対し、0.9%になるように混合しワックス微粒子による付着を行った。但し、実施例2で用いた結着剤微粒子は用いなかったため、樹脂粒子はワックス微粒子のみの付着である。得られた複合粒子はそのまま液中で攪拌しながら 50°C で1時間加熱、固定化し、冷却の後、実施例2と同様に固液分離、洗浄、乾燥をし、疎水性シリカと混合後、トナーを得た。ハイブリダイザーによる固定化処理は行わなかった。

【0095】比較例1

ワックスエマルジョン（B）を用いない他は全く実施例1と同様に処理し、トナーを得た。

【0096】比較例2

ステレン／ブチルメタクリレート／2-エチルヘキシル	100部
アクリレート3共重合体（藤倉化成製）	
カーボンブラック（三菱化成製C#44）	7部
ボントロンE-84（オリエント化学製）	2部

以上をローレルミルを用いて熔融混練した。混練物を冷却した後、エアージェットミル（I式ミル；日本ニューマチック社製）にて粉碎し、風力分級を行って着色樹脂粒子を得た。実施例1で作成したワックスエマルジョン

0%とした他は実施例1と同様にしてトナーを製造した。それぞれ実施例3-1、3-2、3-3、3-4とする。得られたトナーは d_v がすべて $5.0\sim 5.3\mu\text{m}$ 以内で d_v/d_n は1.10以下であった。

【0093】実施例4

実施例2における樹脂粒子を合成する際に、10時間反応させ、ステレン10部、メタノール25部とともにメタクリル酸1部を加え実施例1と同様に反応を続行した。また、ワックス微粒子及び結着剤微粒子を付着させる際のカチオン界面活性剤として、メガファック150（大日本インキ会社製）を用い、1.0%の水溶液を調整し、着色樹脂粒子に対し0.6%になるように複合し、ワックス微粒子及び結着剤微粒子による被覆を行った。得られた複合粒子はそのまま液中で攪拌しながら 50°C で一時間加熱、固定化処理を行ない、実施例1と同様な方法で処理トナーとした。但し、ハイブリダイザーによれ固定化処理は行わなかった。

【0094】実施例5

実施例2と同様に母体粒子（A）を合成したが、10時間反応させた後に、ステレン10部、メタノール25部、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸0.5部を加え、重合を続行することにより母体粒子（A）を合成した。また、カチオン界面活性剤として、下記構造式（化1）〔（株）ネオス製〕

【化1】

実施例1におけるステアリルアミンアセテート水溶液は用いずにワックス微粒子及び結着剤による被覆層の形成の処理を行なった。光学顕微鏡による観察を行ないながら処理を行っていくとワックスエマルジョン（B）と着色樹脂粒子とを混合した時点では結着剤微粒子は着色樹脂粒子の表面に均一に付着したが、ワックスエマルジョン（B）を徐々に添加してもワックス微粒子は結着剤微粒子の付着した着色樹脂粒子の表面には全く付着せず、後に行った遠心分離の操作により上澄が白濁していた事より、大部分のワックス微粒子は、分離されてしまったものと考えられる。混合工程後は、実施例1と同様に処理し、粉体化した。

【0097】比較例3

（B）を、固型分5%になるようにイオン交換水にて希釈し、そこに上記の着色樹脂粒子をワックス微粒子が6%になる様混合し、室温下2時間攪拌、付着処理を施した。 50°C で1時間加熱、その後遠心沈降、上澄除去、

イオン交換水への再分散の操作を3回くり返した。3度の遠心沈降後の上澄は濁度は徐々に低くなっているが、いずれも白濁していた。遠心沈降処理後の分散液を吸引濾過し、得られたトナーを風乾後、恒室など減圧乾燥し、疎水性シリカ0.3%と混合してトナーとした。ま

ステレン/ブチルメタクリレート/2-エチルヘキシル	80部
アクリレート共重合体(藤倉化成製)	
ステレン/ブチルアクリレート/アクリル酸共重合体	20部
(溶液重合品)	
カーボンブラック(三菱化成製C#44)	7部
ボントロンE-84(オリエント化学製)	2部

以上を比較例3と同様に熔融混練し、粉碎・分級を行い着色樹脂粒子を得た。実施例1で作成したワックスエマルジョン(B)を、固型分5%になるようにイオン交換水にて希釈し、上記の着色樹脂粒子とワックス微粒子が着色樹脂粒子に対して6%になる様に混合した。室温下撹拌しながら、ステアリンアミンアセテートの0.1%水溶液を徐々に混合していくと、着色樹脂粒子に対して、0.15%のステアリンアミンアセテート量でワックス微粒子が完全に付着した複合粒子の形成を、光学顕微鏡による観察により認めた。60℃で1時間加熱処理をして、その後比較例3と同様に複合粒子を精製したが、遠心沈降後の上澄は透明であり、離型剤微粒子の脱離は見られなかった。精製後の複合粒子は比較例3と同様に乾燥し、疎水性シリカと混合してトナーとした。

【0099】比較例4

比較例3と同様に混練・粉碎・分散を行い着色樹脂粒子を得た。また、ワックスエマルジョン(B)との混合も比較例3と同様に行った。但し、ワックス微粒子の量が1.5%となる様にした。得られた混合液を、小型スプレードライヤー(ヤマトミニスプレー; ヤマト科学社製)にて乾燥した。乾燥塔及び捕集用サイクロン壁面に白い粒子の付着及びコーティングされた白層が観察され、ワックス微粒子と着色樹脂粒子とが別々に分離されて乾燥されたことを伺わせた。また得られた粉末を走査型電子顕微鏡にて観察すると、母体となる着色樹脂粒子にワックス微粒子は凝集塊として付着又は混合されており、ワックスエマルジョン(B)作成時の一次粒子径(0.3μ)の粒子は見当らなかった。乾燥後の粉末は比較例3と同様に疎水性シリカと混合してトナーとした。

【0100】実施例1~6及び比較例1~4で製造したトナー3部と粒径70μmのシリコン樹脂コートフェライトキャリア97部をボールミル架台上で20分間撹拌混合し、現像剤を作成した。この現像剤をリコー社製IMAG10420にセットし、複合機を途中で停止させ、定着前の画像サンプルを取り出し、シリコンオイル塗布のないテフロンローラによる外部の定着機により

た、遠心沈降分離後の上澄液及び吸引濾過時の濾液を乾燥し、用いたワックスエマルジョン(B)中に含まれる界面活性剤量を考慮してワックス微粒子の着色樹脂粒子への付着量を求めたところ0.2%であった。

【0098】実施例6

ローラ温度を変化させ、ホットオフセット発生度合、ローラと紙との分離性(即ち、分離爪の痕跡)、描画試験機による定着性を調べた。また、複写、定着後のサンプルの解像力を観察し、10,000枚複写後の帯電量の低下を現像剤の一部を乾燥N₂ガスによりトナーをブローして除去すること(ブローオフ法)により測定した。

【0101】表1に粒子径及び分布を、表2にIMAG10420で画像試験を行った結果を示す。表2に於ける数値は、下記の説明によって示されたものである。

1) ローラ表面温度を上げていった時に、ホットオフセットが発生し始めるローラ温度(℃)(高い方がオフセットに余裕がある)

2) ローラ表面温度を上げていった時に、分離爪の痕跡が消失する温度(℃)(低い方が離型性に優れる)

3) ローラ表面温度を上げていった時に、完全に定着する温度(描画により定着像が脱落しない温度)(低い方が低エネルギーで定着可能)

4) 段階ランク(標準原稿再現性)(5段階評価)(℃)(高い方が高画質画像を与える)

5) 初期帯電量からダウン率(低い方が連続コピーの際画像が安定している)

6) 環境変動率(次式で計算される)

$$[q_1 - q_2 / \{1/2(q_1 + q_2)\}] \times 100 (\%)$$

ここでq₁は10℃、15%(相対温度)の低温低湿下でのトナーの帯電量(μc/g)

q₂は30℃、90%(相対温度)の高温高湿下でのトナーの帯電量(μc/g)

(低い方が種々の環境下での使用に耐え、安定な画像が得られる)

7) 上記の複写機においてA3版ベタ画像(全面黒)を100枚複写し、101枚目のクリーニング工程中に複写機を停止させ、感光体を取り出し、クリーニングブレード後に残されたトナーを粘着テープにより採取して評価(5段階)(高い方がクリーニング性が良いことを示す)

【0102】

【表1】

	$dv \mu m$	$dn \mu m$	dv/dn
実施例1	5.25	4.91	1.069
2	5.20	5.02	1.035
3-1	5.08	4.98	1.021
3-2	5.12	4.98	1.028
3-3	5.18	5.04	1.027
3-4	5.20	5.07	1.025
4	5.27	5.11	1.03
5	5.19	5.08	1.02
6	7.42	5.21	1.420
比較例1	5.00	4.90	1.020
2	5.21	5.06	1.030
3	7.30	5.41	1.349
4	7.45	3.21	2.32

【0103】

【表2】

	1 ホットプレート発生 (℃)	2 分離性 (℃)	3 定着性 (℃)	4 解像度 ランク	5 帯電 低下率 (%)	6 環境 変動率	7 クリー ニング 性
実施例1	220	130	150	5	30	72	5
2	230	115	140	5	28	98	5
3-1	190	150	115	5	13	35	4
3-2	200	140	120	5	18	39	4.5
3-3	210	130	125	5	21	49	5
3-4	215	130	130	5	23	65	5
4	230	120	140	5	2	20	5
5	230	115	140	5	3	1	5
6	220	115	145	3	28	36	5
比較例1	全域で発生	分離不能	120	4.5	51	65	1
2	全域で発生	分離不能	130	4.5	53	79	2
3	全域で発生	分離不能	120	3	80	43	5
4	190	170	150	2	92	125	5

【0104】実施例及び比較例で得られた複合粒子を用いたトナーの特性値を見て明らかな様に、本発明によるワックスエマルジョン(B)にて複合化された複合粒子を用いた電子写真用トナーは十分な離型性を示し、また母体粒子として粒子分布の狭い重合体粒子を用いた場合

には、画像が良好となる。さらに複合粒子を製造する際に用いる界面活性剤(C)としてフルオロアルキル基を有するものを使用した場合には、耐環境特性が優れたものを製造することができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 5	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 G 9/087			G 0 3 G 9/08	3 8 1
(72) 発明者 加藤 弘一			(72) 発明者 川瀬 広光	
東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式			東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式	
会社リコー内			会社リコー内	